

ニッケル, ニッケル-クロムおよびニッケル-モリブデン合金の水素溶解度

増井寛二・丸野重雄・山田敏夫

材料開発研究施設

(1976年 9月 2日受理)

Hydrogen Solubility in Ni, Ni-Cr and Ni-Mo Alloys

Kanji MASUI, Shigeo MARUNO and Toshio YAMADA

Materials Research Laboratory

(Received September 2, 1976)

Hydrogen solubility in nickel and solid solution alloys in the binary system Ni-Cr and Ni-Mo with varying chromium or molybdenum content was measured by a rapid quench and hot vacuum extraction method at temperatures from 500 to 1000°C under hydrogen gas at pressure of 1 atm.

The addition of Cr or Mo to nickel decreased the limit of hydrogen solution; in Ni-Cr alloys it became the lowest value at the composition of 20 wt% Cr and in Ni-Mo alloys containing less than 15 wt% Mo decreased monotonously with increase of Mo content. An attempt was made to correlate the solubility ratio, the ratio of hydrogen solubility in nickel alloys to that in nickel, plotted as a function of electron/atom ratio with the change in the electron density of state. It has been ascertained that there is somewhat correlation between the hydrogen solubility and the density of state. The activation energy, E_s , and the partial excess molar entropy, ΔS_H^{XS} , for the hydrogen solution in nickel were 3,090 \pm 80 cal/mol and -12.6 \pm 0.1 cal/mol·deg, respectively, and the latter value for Ni-Mo alloys decreased.

1. 緒言

現在開発が進められている高温ガス炉 (HTGR) の熱交換器用耐熱金属材料は高温での優れた機械的特性とともに還元ガス加熱に際し、水素ガスの透過ができるだけ少ないことが望まれる。金属壁の水素ガス透過は、水素の拡散が律速過程であるような高温領域では、その拡散係数と溶解度の積であらわされる¹⁾²⁾。それゆえ、水素の溶解度は、金属の水素透過度を決定する重要な因子と考えることができる。しかし、これまでに耐熱金属材料の水素溶解度に関する報告は少なく、とくに金属材料の冶金学的因子の水素溶解度におよぼす影響については不明な点が多い。本報では、ニッケルおよびそれに Cr あるいは Mo を添加した数種の Ni-Cr, Ni-Mo 合金を作製し、ニッケルの水素溶解度におよぼす合金化の影響を調べた。

2. 試料および実験方法

2-1 試料

合金の原料として、高純度低 Co 電解ニッケル (99.98%), 電解クロム (99.5%) およびモリブデンチップ (99.9%) を用いた。合金化するについては、ニッケル中のクロムとモリブデンの最大固溶限 (γ 領域) が本実験温度範囲 (500~1000°C) ではそれぞれ 35 wt% および 20 wt% であるため³⁾, Ni-Cr 合金では 10, 20 および 30 wt% Cr, Ni-Mo 合金では 8 および 15 wt% Mo のものを作製した。すなわち、Ni-Cr 合金 3 種, Ni-Mo 合金 2 種および純ニッケルの計 6 種のことを、それぞれ重量が 2Kg になるように所定の配合比に混合し、アルミナルツボ中で高周波真空溶解炉を用いて溶解した後、直径 30mm の円筒金型に注入し、得られた鋳塊から大きさ 8×8×20mm (約10gr) に切り出して試料とした。Table 1 は各試料の化学分析結果である。なお、試料はすべて

Table 1 Chemical Composition of alloys (wt%)

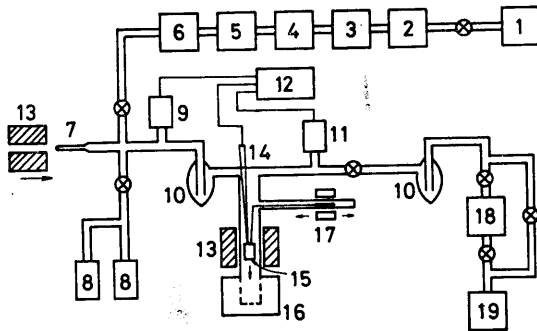
Alloys	Ni	Cr	Mo	Al
Ni	99.95	N.D.	N.D.	0.003
Ni-10Cr	Bal.	9.97	—	0.005
Ni-20Cr	Bal.	19.52	—	0.003
Ni-30Cr	Bal.	28.84	—	0.004
Ni-8Mo	Bal.	N.D.	7.97	0.004
Ni-15Mo	Bal.	N.D.	14.97	0.003

N.D.; not detected

1000°C, 10hr, 10⁻⁵ mmHg 以上の真空中で焼鈍, 脱ガスを行なった後に, 水素溶解度測定の実験に供した。

2-2, 装置および測定法

本装置では, 従来の方と異なり, 水素添加と水素溶解度測定を同一装置内で行なうことができるように試作した。Fig. 1 に装置の概略を示す。装置の到達真空度は 10⁻⁶ mmHg 以上, 全リーク量は 10⁻⁶ mm Hg·l/sec 以下であった。試料温度の測定は, C.A. 熱電対を直接試



- (1) Kipp's hydrogen generator (2) Fe powder (3) Pd black
- (4) Silica gel (5) Molecular sieve (11X) (6) Molecular sieve (5A) (7) Pd tube (8) McLeod gauge (10⁻⁵ - 10 mmHg) (9) Pirani gauge (10) Liquid N₂ trap (11) Ionization gauge (12) Recorder (13) Furnace (14) C.A. thermocouple (15) Specimen in Mo basket (16) Cooling block (17) Magnet (18) Oil diffusion pump (19) Rotary pump

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for hydrogen solubility measurements.

料に接触させて行ない, その温度変動を 1.5°C 以下に制御した。

試料への水素添加にさいして, Cr を含んだ合金では, 水素ガス中に存在する微量の水蒸気により Cr の選択酸化が起り, その合金表面に酸化皮膜が形成されるため, 実験値のバラツキの原因になる。それゆえ本実験では, Fig. 1 に示すように鉄微粉, シリカゲル, Pd 黒, モレキュラーシーブ5Aおよび 11X で水素ガスを充分精製し

た。試料への水素添加は, 試料を Mo 綱で作ったバスケットに入れてつるし, 真空雰囲気です定の温度に加熱した後, 1 気圧の充分精製された水素ガスを導入して行なった。なお, Moバスケットの重量は約 0.1 gr で試料の重量に比較して小さく, バスケットに溶解する水素は無視し得る量であった。試料中の水素濃度が飽和するまで充分水素添加を行なった後*, 試料をバスケットごと氷冷した鉄製冷却ブロックに落下させて急冷した。

このようにして水素を添加した試料からの水素ガスの放出は 800°C で真空加熱することによって行なった。そして放出水素ガスによる装置の圧力増加をピラニゲージで記録し, 圧力変化がなくなったのを確認した後, マクレオードゲージで装置圧力を測定することにより水素溶解度を求めた。なお, 放出ガスが水素であることは, Pd 管を約 500°C に加熱して水素ガスのみを選択的に透過させ, 装置圧力がガス放出前の圧力に戻ることで確認した。本実験では, 水素の溶解度を 1 気圧の水素ガスに平衡して溶解する水素量として cc (NTP)/100gr metal の単位であらわした。

3. 実験結果および考察

3-1, 水素溶解度におよぼす合金化の影響

Fig. 2 は, Cr および Mo 含有量に対する水素溶解度の変化を, 500~1000°C の各温度について示したもので

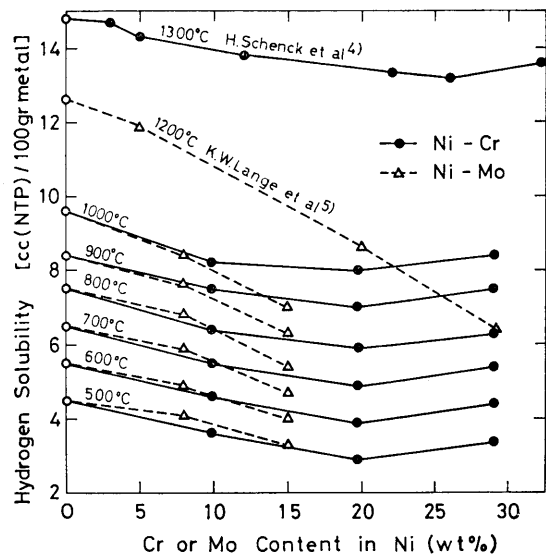


Fig. 2 Hydrogen solubility isotherms for Ni-Cr and Ni-Mo alloys at 1 atm H₂ pressure.

ある。Ni-Cr 合金の水素溶解度は, 20% Cr で最小になり, 30%Cr では逆に増加する。この結果は, H.Schenck

脚注 * 予備実験で, 水素添加した試料を用いて所定の実験温度で水素の真空抽出を行ない, 95% 以上抽出するのに必要な時間の 2~3 倍を水素添加時間とした。

ら⁴⁾が Ni-Cr 合金の 1300°C における水素溶解度について求めた結果 (Fig. 2 参照) と類似している。一方 Ni-Mo 合金では, Mo 含有量の増加とともに水素溶解度が直線的に減少する。この結果は, K.W. Lange⁵⁾による Ni-Mo 合金の 1200°C における水素溶解度のそれと同様の傾向を示している (Fig. 2 参照)。Cr あるいは Mo のいずれの合金試料においても, その水素溶解度は純ニッケルのそれよりも小さい。このような合金化による水素溶解度の変化について, 以下に考察する。

一般に, ニッケルなどの fcc 金属に溶解する水素原子は, 中性子回折などの研究から, 結晶の八面体位置に侵入型で存在すると考えられている⁶⁾。今単純に原子を剛体球と考え, 八面体位置に侵入する水素の量はその八面体の大きさに比例すると仮定すると, 金属母相の格子定数の減少はその八面体の大きさの減少を意味し, それにより水素溶解度は小さくなるはずである。Cr や Mo を添加したニッケル合金の格子定数は, 純ニッケルのそれより増加するが,* それら合金の水素溶解度は純ニッケルの水素溶解度より小さい。この事実, は合金化による水素溶解度の変化が, 水素の侵入する八面体の大きさに直接的には関係しないことを示している。また最近では遷移金属に溶解している水素は, 一部金属の価電子帯に電子を渡して H⁺ (プロトン) として存在すると考えられている⁸⁾。同じ fcc 金属の Ni と Cu では, Ni の方が水素溶解度が 5~6 倍大きく, bcc 金属の V (Va族) と Cr (VI a族) では, Cr の水素溶解度が著しく小さい。これらの事実は, 溶質金属の電子構造が水素の溶解に大きく影響していることを示唆している。溶質金属の電子構造と水素の溶解に関しては, 主に二つの考え方がある。金属は電子濃度 (1 金属原子当りの外殻電子数) e/a が 6 の時, その結合力が最大となり金属結合が安定になることから N.N. Engel⁹⁾は, e/a が 6 以下の遷移金属では水素が溶解することによって e/a が増加して金属結合がより安定になるため, 水素をよく溶解すると考えた。このモデルは, e/a が 6 以下の遷移金属の水素溶解度変化を比較的よく説明できるが,^{10), 11)} e/a が 6 以上の遷移金属における水素溶解度変化を説明することができない。他の考えは Y. Ebisuzaki¹²⁾によるもので, 遷移金属のフェルミ面における電子の状態密度 No が大きいほど水素電子の寄与によるフェルミ面のエネルギーレベルの増加が少なく, 水素の溶解度が大きいと考えた。このモデルは e/a が比較的大きい遷移金属の水素溶解度の変化をうまく説明できる。Fig. 3 に本実験で得られた結果および多くの研究者により求められた電子濃度

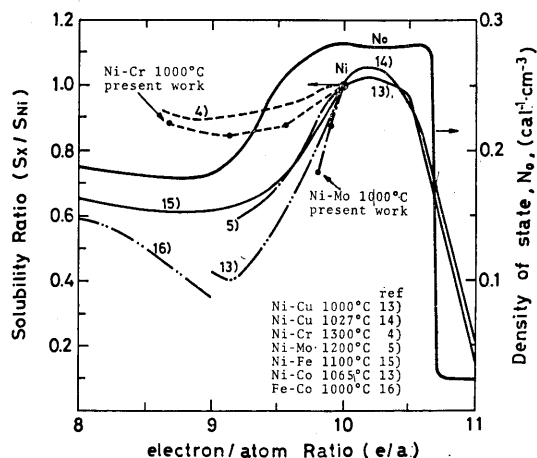


Fig. 3 Relationships between hydrogen solubility ratio (S_x/S_{Ni}) and electron density of state (N_o) as a function of electron/atom ratio (e/a) of various binary alloys.

e/a に対する Ni-Cu,^{13), 14)} Ni-Cr⁴⁾, Ni-Mo⁵⁾, Ni-Fe¹⁵⁾, Ni-Co¹³⁾ および Fe-Co¹⁶⁾ 合金の一定温度における水素溶解度比の変化, さらに Y. Ebisuzaki¹²⁾らがまとめた電子濃度 e/a に対するフェルミ面における電子の状態密度 No の関係をまとめて示す。この図で左側縦軸の水素溶解度比 (S_x/S_{Ni}) は, 同一温度における純ニッケルの水素溶解度 S_{Ni} と合金のそれ S_x との比で規格化して表わした。電子濃度 e/a に対する状態密度 No (右側縦軸) の変化と水素溶解度比の変化は比較的よく対応している。前述したように Ni-Cr 合金の水素溶解度は Cr 含有量 20wt% 付近で最小となるが (Fig. 2), これは電子の状態

Table 2 Activation energy, Es, frequency factor, So, and partial excess molar entropy, ΔS_H^{AS} , for the hydrogen solution in Ni, Ni-Cr and Ni-Mo alloys.

Alloys	Es (cal/mol)	So [cc (NTP)/100 gr metal]	ΔS_H^{AS} (cal/mol-deg)
Ni	3,090±80	32.9 ^{+2.2} _{-2.0}	-12.6±0.1
Ni-10Cr	3,220±80	28.6 ^{+1.1} _{-1.0}	-12.9±0.1
Ni-20Cr	3,890±210	36.8 ^{+3.8} _{-3.4}	-12.4±0.2
Ni-30Cr	3,560±270	34.1 ^{+4.7} _{-4.0}	-12.6±0.3
Ni-8Mo	2,760±200	24.6 ^{+2.5} _{-2.2}	-13.1±0.2
Ni-15Mo	2,850±300	20.7 ^{+3.0} _{-2.7}	-13.3±0.3
Ni*	2,980±60	33.4±1.2	-12.6±0.1

*by W.M. Robertson¹⁷⁾

脚注 * Ni-Cr系では格子定数がニッケルにくらべ, Ni-10Cr, -20Cr および-30Crで, それぞれ約 0.2, 0.6, および 0.9%増加する。一方 Ni-Mo 系では, 格子定数がニッケルにくらべ Ni-8Mo および-15Mo でそれぞれ約0.6%および 1.1% 増加する⁷⁾。

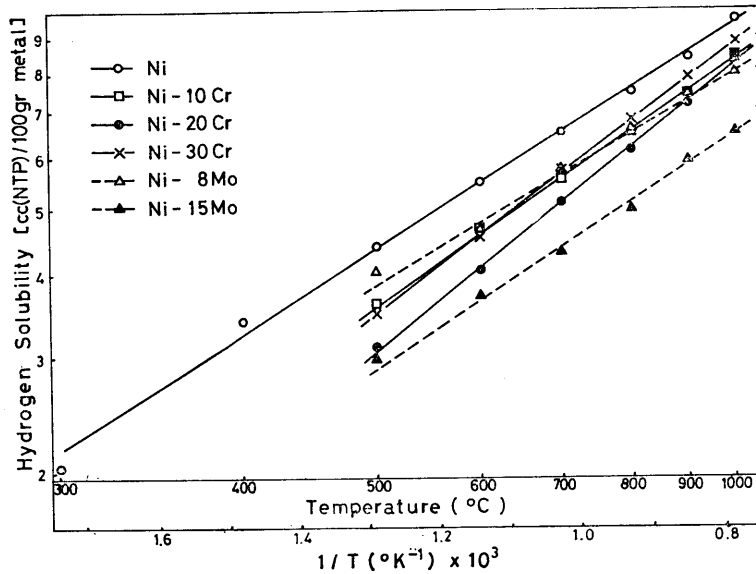


Fig. 4 Hydrogen solubility in solid Ni, Ni-Cr and Ni-Mo alloys as a function of temperature.

度が $e/a=9$ 前後で最小になることと関係しているものとして理解することができる。

3-2, 水素溶解度の温度依存性

金属における水素の溶解は熱活性化過程であり, (1)式が成立する。 $S=S_0 \exp -Es/RT$(1)
ここで S_0 は水素溶解の頻度因子, Es は水素溶解の活性化エネルギー, R はガス定数, T は絶対温度である。Fig. 4 に各合金系の水素溶解度 S の対数と絶対温度の逆数の関係を示す。各合金とも直線となり, (1)式を満足している。各合金ごとに得られたデータを最小二乗法で整理した値, およびその誤差範囲を示したもの (Student の t 分布から求めた 90%信頼区間) を Table 2 に示す。純ニッケルの値は, W.M. Robertson¹⁷⁾ が純ニッケルの水素溶解度に関する 12 の報告をもとに求めた水素溶解度の最適値 (best fit value) ときわめてよく一致している。Ni-Cr 合金では, 水素溶解の活性化エネルギー Es および頻度因子 S_0 は Cr 含有量 20% で最大値をとる。他方 Ni-Mo 合金では, Mo 含有量が増加しても Es はほとんど変わらず, S_0 が大きく減少する。

つぎに, 水素溶解における partial excess molar entropy ΔS_H^{XS} を考える。水素 1 気圧における平衡水素量は, 本金属系ではきわめて小さく準正則固溶体 (quasi-regular solid solution) とみなされるので, 水素溶解の頻度因子 S^* と ΔS_H^{XS} の関係は次式で表わされる¹⁸⁾

$$S^* = \beta \exp (\Delta S_H^{XS} / R) \dots \dots \dots (2)$$

ここで β は金属原子 1 個につき水素原子の侵入する格子間位置の数であり, 水素原子が fcc 金属の八面体位置にはいるとすれば $\beta=1$ である。また S^* は水素-金属原

子比であり, 本実験で得られた S_0 [cc (NTP) / 100gr metal] を容易に S^* (hydrogen atom/metal atom) に換算することができる。(2)式より得られた ΔS_H^{XS} の値を Table 2 にまとめて示した。 ΔS_H^{XS} は, 金属の格子間に侵入する水素の配置, 振動, 格子膨脹および電子的寄与によるエントロピーと水素ガスの標準エントロピーの差であるが, 一般的に配置, 格子膨脹および電子的寄与によるエントロピーは小さく, また一定温度における水素ガスの標準エントロピーは定数であるから, ΔS_H^{XS} は相対的には振動のエントロピーの変化を表わすものと考えることができる。W.J. Arnoult ら¹⁹⁾ は, 金属の格子間に侵入する水素原子が Einstein の調和振動子として振舞うと仮定して振動数と温度に対する ΔS_H^{XS} の関係を求め, 温度一定の条件では ΔS_H^{XS} の増加は振動数の増加をもたらすことを明らかにした。この考えによると, Ni-Cr 合金では Cr 含有量が増加しても合金中の水素原子の振動数はほとんど変化しないが, Ni-Mo 合金では Mo 含有量の増加とともにその振動数は減少するものと思われる。

4. 結論

ニッケル, Ni-Cr および Ni-Mo 合金について, 温度 500~1000°C, 水素圧 1 atm における水素溶解度を, 水素添加と水素溶解度分析を同一装置内で行なうことのできる装置を試作して測定した。得られた結果はつぎのようにまとめられる。

(1) Ni-Cr および Ni-Mo 合金の水素溶解度は, 純ニッケルのそれよりも小さいことが明らかになった。

(2) Ni-Cr合金では、20 wt%Cr合金が水素溶解度が最小であった。Ni-Mo合金では、Mo含有量の増加とともに水素溶解度は連続的に減少した。

(3) 純ニッケルにおける水素溶解の活性化エネルギー E_s および partial excess molar entropy ΔS_H^{xs} の値として、それぞれ $3,090 \pm 80$ cal/mol, -12.6 ± 0.1 cal/mol, deg. が得られた。

(4) 純ニッケルと合金の水素溶解度比 (S_x/S_{Ni}) の電子濃度 (e/a) に対する変化は、電子の状態密度のそれと対応していることがわかった。

(5) Ni-Mo合金では、Moの添加とともに ΔS_H^{xs} が減少するが、Ni-Cr合金では ΔS_H^{xs} はほとんど変化しなかった。

終りに本実験を遂行するにあたり、何かとお世話になった金属材料技術研究所吉田平太郎博士に深く謝意を表します。

文 献

- 1) R.W. Webb; NASA-SR-10462
- 2) K. Masui and H. Yoshida, *Trans. ISIJ* 14(1974) 306
- 3) M. Hansen; *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, N.Y. (1958) 542, 968
- 4) H. Schenck and K.W. Lange, *Arch. Eisenhüttenw.* 39 (1968) 673
- 5) K. W. Lange and H. Schenck, *Z. Metallk.* 60(1969) 62
- 6) R.B. McLellan and C.G. Harkins, *Mat. Sci. Eng.*, 18 (1975) 5
- 7) W. B. Pearson; *Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys*, Pergamon Press, N.Y. (1958) 552, 753
- 8) A.R. Troiano, *Trans. ASM*, 52 (1960) 54
- 9) N.N. Engel and J.E. Johnson; L'Hydrogène dans les Métaux, Congrès International, Paris (1972) 60
- 10) 江口, 諸住, 日本金属学会誌, 38 (1974) 1019
- 11) 江口, 諸住, 日本金属学会誌 38(1974) 1025
- 12) Y. Ebisuzaki and M. O'Keefe; *Progress in Solid State Chemistry*, Pergamon Press, N.Y. 4 (1967) 192
- 13) F.G. Jones and R.D. Pehlke, *Met. Trans.* 2(1971) 2655
- 14) J.S. Blakemore, W.A. Oates and E.O. Hall, *Trans. AIME* 242 (1968) 332
- 15) 岩瀬, 福島, 日本金属学会誌, 1 (1937) 202
- 16) 福島, 三井, 日本金属学会誌, 2 (1938) 8
- 17) W.M. Robertson, *Z. Metallk.* 64 (1973) 436
- 18) R.B. McLellan and W.A. Oates, *Acta Met.* 21 (1973) 181
- 19) W.J. Arnoult and R.B. McLellan, *Acta Met.* 21(1973) 1397